

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002352

International filing date: 16 February 2005 (16.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-093695  
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 23 June 2005 (23.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 3 6 9 5

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

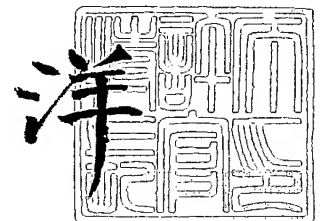
J P 2 0 0 4 - 0 9 3 6 9 5

出 願 人  
Applicant(s): 小 林 光

2 0 0 5 年 5 月 1 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 160208  
【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特許出願  
【提出日】 平成16年 3月26日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01L 21/306  
H01L 21/316

【発明者】  
【住所又は居所】 京都府京都市東山区本町 9 丁目 1 0 6 番地  
【氏名】 小林 光

【特許出願人】  
【識別番号】 594056384  
【氏名又は名称】 小林 光

【代理人】  
【識別番号】 100080034  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 原 謙三  
【電話番号】 06-6351-4384

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2004- 38888  
【出願日】 平成16年 2月16日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 003229  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【物件名】 発明の新規性の喪失の例外の規定の適用を受けるための証明書  
1

【援用の表示】 変更を要しないため省略する。

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

半導体に共沸濃度未満の酸化性溶液またはその気体を接触させることにより、上記半導体表面に第 1 の化学酸化膜を形成する工程と、

第 1 の化学酸化膜を形成した半導体に、共沸濃度以上の酸化性溶液またはその気体を接触させることにより、第 2 の化学酸化膜を形成する工程とを有することを特徴とする酸化膜の形成方法。

**【請求項 2】**

半導体の表面に低濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させることにより、上記半導体表面に第 1 の化学酸化膜を形成する工程と、

高濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させることにより、上記第 1 の化学酸化膜上に第 2 の化学酸化膜を形成する工程とを有することを特徴とする酸化膜の形成方法。

**【請求項 3】**

第 2 の化学酸化膜を形成する工程は、第 1 の化学酸化膜の形成に用いた酸化性溶液を濃縮しながら行うことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の酸化膜の形成方法。

**【請求項 4】**

第 2 の化学酸化膜の厚さを、第 1 の化学酸化膜よりも厚く形成することを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載の酸化膜の形成方法。

**【請求項 5】**

上記第 1 の化学酸化膜および第 2 の化学酸化膜を形成する工程は、上記半導体を上記酸化性溶液に浸漬して行うことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の酸化膜の形成方法。

**【請求項 6】**

上記半導体が、単結晶シリコン、多結晶シリコン、非晶質シリコン、炭化シリコンおよびシリコン・ゲルマニウムから選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の酸化膜の形成方法。

**【請求項 7】**

上記高濃度の酸化性溶液またはその気体が、共沸濃度以上の酸化性溶液またはその気体であることを特徴とする請求項 2 に記載の酸化膜の形成方法。

**【請求項 8】**

上記酸化性溶液またはその気体が、硝酸、過塩素酸、硫酸、オゾン溶解水、過酸化水素水、塩酸と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と過酸化水素水との混合溶液、アンモニア水と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と硝酸との混合溶液、王水、および沸騰水の群から選ばれた少なくとも 1 つの溶液、その気体、またはそれらの混合物からなることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の酸化膜の形成方法。

**【請求項 9】**

上記低濃度の酸化性溶液またはその気体が、硝酸水溶液、硫酸水溶液および過塩素酸水溶液の群の少なくとも 1 つで共沸濃度未満の濃度の溶液またはその気体から選ばれ、

上記高濃度の酸化性溶液またはその気体が、上記水溶液群中の少なくとも 1 つで共沸濃度の溶液またはその気体から選ばれたことを特徴とする請求項 2 に記載の酸化膜の形成方法。

**【請求項 1 0】**

上記半導体の表面に化学酸化膜を形成した後、上記化学酸化膜を窒化处理する工程を含む請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の酸化膜の形成方法。

**【請求項 1 1】**

請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載の酸化膜の形成方法によって化学酸化膜を形成する酸化膜形成工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

**【請求項 1 2】**

半導体の表面に低濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させて、上記半導体表面に第 1 の化学酸化膜を形成する工程及び高濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させて上記

第 1 の化学酸化膜上に第 2 の化学酸化膜を形成する工程をそなえたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 1 3】

上記低濃度の酸化性溶液またはその気体が、硝酸、過塩素酸、硫酸から選ばれた少なくとも 1 つと水との混合物の群から選ばれて共沸濃度より低い濃度範囲に選定され、

上記高濃度の酸化性溶液またはその気体が、上記混合物の群中から選ばれて上記低濃度の濃度範囲の設定値を超えた高濃度に選定されることを特徴とする請求項 1 2 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 4】

上記高濃度の酸化性溶液またはその気体が、水との共沸混合物である共沸硝酸、水との共沸混合物である共沸硫酸、および水との共沸混合物である共沸過塩素酸の群から選ばれた少なくとも 1 つの溶液またはその気体からなることを特徴とする請求項 1 2 または 1 3 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 5】

上記半導体が単結晶シリコン、多結晶シリコン、非晶質シリコン、炭化シリコンおよびシリコン・ゲルマニウムから選ばれる少なくとも 1 つからなることを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 6】

上記半導体の表面に化学酸化膜を形成した後、上記化学酸化膜を窒化処理する工程を含む請求項 1 2 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 7】

上記半導体の表面に化学酸化膜を形成した後、または、上記化学酸化膜を窒化処理した後、化学気相成長 (CVD) による酸化膜、窒化シリコン膜、高誘電体膜および強誘電体膜の少なくとも一つの被膜を形成する工程を有することを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 6 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 8】

請求項 1 1 ～ 1 7 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法によって得られた半導体装置であって、

上記酸化性溶液によって半導体が酸化された化学酸化膜を備えていることを特徴とする半導体装置。

【請求項 1 9】

半導体の表面に低濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させて、上記半導体表面に第 1 の化学酸化膜を形成する機能および高濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させて上記第 1 の化学酸化膜上に第 2 の化学酸化膜を形成する機能を備えていることを特徴とする半導体装置の製造装置。

【請求項 2 0】

半導体表面に化学酸化膜を形成する酸化膜形成部を有する半導体装置の製造装置において、

上記酸化膜形成部は、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の酸化膜の形成方法、または、請求項 1 1 ～ 1 8 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法によって、半導体表面で化学酸化膜を形成する機能を有することを特徴とする半導体装置の製造装置。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】酸化膜の形成方法、半導体装置、半導体装置の製造方法および半導体装置の製造装置

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、酸化膜の形成方法、半導体装置の製造方法および半導体装置の製造装置に関するものであり、より詳細には、例えば、半導体の表面、とりわけシリコン基板等の表面に薄い絶縁膜（二酸化シリコン膜）を低温で形成することに好適な半導体酸化膜の形成方法、半導体装置の製造方法および半導体装置の製造装置に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

半導体装置、とりわけMOSトランジスタを用いる半導体集積回路などでは、高集積化、高密度化に伴う回路要素の微細化で、それに用いられる絶縁膜の性能向上が重要である。

## 【0003】

この種の半導体集積回路では、MOSトランジスタのゲート絶縁膜は、通常、乾燥酸素や水蒸気などの酸化性気体中800℃以上の高温で加熱処理する、いわゆる高温熱酸化法により形成している。

## 【0004】

高温熱酸化法以外には、有機シラン、例えばテトラエトキシシラン（TEOS）等を数百℃で熱分解させて、基板上に酸化膜を堆積させる化学気相成長（CVD）法、酸化物をスパッタ蒸着で形成するスパッタ蒸着法、プラズマ中で基板表面を酸化させるプラズマ酸化法などの酸化膜形成方法が周知である。

## 【0005】

また、陽極酸化により基板表面を酸化させて酸化膜を形成する陽極酸化法として、例えば、電解質のフッ化水素酸水溶液中でシリコン基板に電圧を印加して、シリコンの多孔質陽極反応膜を形成した後、その多孔質陽極反応膜をシリコンの陽極酸化が可能な電解質、例えば濃燐酸中で陽極酸化を行う方法が知られている（特許文献1）。

## 【0006】

一方、本発明者は、シリコンなどの半導体基板の表面に、濃硝酸等の酸化性の薬液を用いて、薄い酸化膜を形成することを提案している（特許文献2）。

【特許文献1】特開平3-6826号公報（公開日：平成3（1991）年1月14日）

【特許文献2】特開2002-64093号公報（公開日：平成14年（2002）年2月28日）

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

例えば、シリコン表面に、自然酸化膜を除去した後で、厚さがナノメートル（nm）あるいはそれ以下の極薄の酸化膜を形成することはできても、それを半導体装置の絶縁膜として利用できるような品質の制御された、特に、リーク電流密度の小さいものを得ることはなかなか困難で、薄膜トランジスタ（TFET）のゲート絶縁膜などでは、耐圧維持のために、数ナノメートル（nm）あるいはそれ以上の比較的厚い酸化膜を形成することが求められる。

## 【0008】

また、液晶ディスプレイなどでフレキシブルな基板、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）などの基板を用い、同基板上に薄膜トランジスタ（TFET）を形成する際には、その基板の温度を200℃以下に保つことが必要であり、このような低温の製造工程でも、TFETのゲート絶縁膜など、半導体装置にも実用可能な高品質の絶縁膜形成が求められる。

## 【0009】

本発明の目的は、上記PETなどの基板上に薄膜トランジスタ(TFT)を形成する場合や、MOSトランジスタあるいはそれを用いる大規模集積回路(LSI)などを形成するに際して、そのゲート絶縁膜にも利用できる、低リーク電流密度特性などの性能を持つ高品質の酸化膜を、低温で厚さも制御しながら、半導体の表面に形成することが可能な酸化膜の形成方法、その酸化膜を用いる半導体装置の製造方法およびその半導体装置の製造装置を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明の酸化膜の形成方法(本形成方法)は、上記の課題を解決するために、半導体に共沸濃度未満の酸化性溶液またはその気体を接触させることにより、上記半導体表面に第1の化学酸化膜を形成する工程と、第1の化学酸化膜を形成した半導体に、共沸濃度以上の酸化性溶液またはその気体よりも高濃度の酸化性溶液またはその気体を接触させることにより、第2の化学酸化膜を形成する工程とを有することを特徴としている。

## 【0011】

また、本形成方法は、半導体の表面に低濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させることにより、上記半導体表面に第1の化学酸化膜を形成する工程と、高濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させることにより、上記第1の化学酸化膜上に第2の化学酸化膜を形成する工程とを有することを特徴とするものともいえる。

## 【0012】

また、本形成方法では、第2の化学酸化膜の厚さを、第1の化学酸化膜よりも厚く形成するものであってもよい。

## 【0013】

また、本形成方法では、上記第1の化学酸化膜および第2の化学酸化膜を形成する工程は、上記半導体を上記酸化性溶液に浸漬して行うことが好ましい。

## 【0014】

また、本形成方法では、上記半導体が、単結晶シリコン、多結晶シリコン、非晶質シリコン、炭化シリコンおよびシリコン・ゲルマニウムから選ばれる少なくとも1つであって、上記第1の化学酸化膜および第2の化学酸化膜が、シリコンの酸化膜であることが好ましい。

## 【0015】

また、本形成方法では、上記高濃度の酸化性溶液またはその気体が、共沸濃度以上の酸化性溶液またはその気体であることが好ましい。

## 【0016】

また、本形成方法では、上記酸化性溶液またはその気体が、硝酸、過塩素酸、硫酸、オゾン溶解水、過酸化水素水、塩酸と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と過酸化水素水との混合溶液、アンモニア水と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と硝酸との混合溶液、王水、および沸騰水の群から選ばれた少なくとも1つの溶液、その気体、またはそれらの混合物からなることが好ましい。

## 【0017】

また、本形成方法では、上記低濃度の酸化性溶液またはその気体が、硝酸水溶液、硫酸水溶液および過塩素酸水溶液の群の少なくとも1つで共沸濃度未満の濃度の溶液またはその気体から選ばれ、上記高濃度の酸化性溶液またはその気体が、上記水溶液群中の少なくとも1つで共沸濃度の溶液またはその気体から選ばれることが好ましい。

## 【0018】

また、本形成方法では、上記半導体の表面に化学酸化膜を形成した後、上記化学酸化膜を窒化処理する工程を含むことが好ましい。

## 【0019】

本発明の半導体装置の製造方法(本製造方法)は、上記の課題を解決するために、上記いずれかに記載の酸化膜の形成方法によって化学酸化膜を形成する酸化膜形成工程を有す

ることを特徴としている。

【0020】

すなわち、例えば、本製造方法は、半導体の表面に低濃度の酸化性溶液またはその気体を用いて、上記半導体表面に第1の化学酸化膜を形成する工程及び高濃度の酸化性溶液またはその気体を用いて上記第1の化学酸化膜上に第2の化学酸化膜を形成する工程をそなえたことを特徴としている。

【0021】

また、本製造方法では、上記低濃度の酸化性溶液またはその気体が、硝酸、過塩素酸、硫酸から選ばれた少なくとも1つと水との混合物の群から選ばれて共沸濃度より低い濃度範囲に選定され、上記高濃度の酸化性溶液またはその気体が、上記混合物の群中から選ばれて上記低濃度の濃度範囲の設定値を超えた高濃度に選定されることが好ましい。

【0022】

また、本製造方法では、上記高濃度の酸化性溶液またはその気体が、水との共沸混合物である共沸硝酸、水との共沸混合物である共沸硫酸、および水との共沸混合物である共沸過塩素酸の群から選ばれた少なくとも1つの溶液またはその気体からなることが好ましい。

【0023】

また、本製造方法では、上記半導体が単結晶シリコン、多結晶シリコン、非晶質シリコン、炭化シリコンおよびシリコン・ゲルマニウムから選ばれる少なくとも1つからなることが好ましい。

【0024】

また、本製造方法では、上記半導体の表面に化学酸化膜を形成した後、上記化学酸化膜を窒化処理する工程を含むことが好ましい。

【0025】

また、本製造方法では、上記半導体の表面に化学酸化膜を形成した後、または、上記化学酸化膜を窒化処理した後、化学気相成長（CVD）による酸化膜、窒化シリコン膜、高誘電体膜および強誘電体膜の少なくとも一つの被膜を形成する工程を有することが好ましい。

【0026】

本発明の半導体装置は、上記いずれかの半導体装置の製造方法によって得られたものであって、上記酸化性溶液によって半導体が酸化された化学酸化膜を備えていることを特徴としている。

【0027】

本発明の半導体装置の製造装置は、上記の課題を解決するために、半導体の表面に低濃度の酸化性溶液またはその気体を用いて、上記半導体表面に第1の化学酸化膜を形成する機能および高濃度の酸化性溶液またはその気体を用いて上記第1の化学酸化膜上に第2の化学酸化膜を形成する機能を備えていることを特徴としている。

【0028】

すなわち、本製造装置は、半導体表面に化学酸化膜を形成する酸化膜形成部を有する半導体装置の製造装置において、上記酸化膜形成部が、上記いずれかに記載の酸化膜の形成方法（本形成方法）、または、上記いずれかに記載の半導体装置の製造方法（本製造方法）によって、半導体表面で化学酸化膜を形成する機能を有することを特徴とする半導体装置の製造装置。

【0029】

上記各方法・各構成によると、低濃度（好ましくは共沸濃度未満）の酸化性溶液またはその気体を用いて、半導体表面に第1の化学酸化膜を形成した後、より高濃度（好ましくは共沸濃度以上）の酸化性溶液またはその気体を用いて、さらに第2の化学酸化膜を形成している。第1の化学酸化膜の密度は低く、これが酸化触媒的に働く結果、第2の化学酸化膜の形成が可能になると考えられる。高濃度酸化性溶液または気体を用いて酸化することによって、酸化膜の密度は増加する。これにより、最終的に形成された第1の化学酸化



膜および第2の化学酸化膜から構成される酸化膜を、低リーク電流密度特性などの性能を持つ高品質の酸化膜とすることができる。また、低温（例えば200℃以下）での酸化膜の形成も可能である。さらに、高濃度の酸化性溶液またはその気体の濃度を調節することによって、第2の化学酸化膜の膜厚の制御も容易となる。

【0030】

このように、第1の化学酸化膜および第2の化学酸化膜を段階的に形成し、かつ、第1の化学酸化膜の原子密度を低くして、第1の化学酸化膜よりも第2の化学酸化膜の膜厚を厚くすることによって、所望の厚さの高品質の化学酸化膜を、低温で、しかも半導体表面に均一に形成することが可能である。すなわち、化学酸化膜の膜質を向上でき、リーク電流密度の低い高品質の化学酸化膜を形成できる。また、このような高品質の化学酸化膜を備えた高性能な半導体装置を提供することもできる。

【0031】

なお、本発明を以下のように表現することもできる。

【0032】

〔1〕本発明の酸化膜の形成方法は、半導体の表面に低濃度の酸化性溶液またはその気体（酸化性気体）を作用させて、上記半導体表面に第1の化学酸化膜を形成する工程および高濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させて上記第1の化学酸化膜上に第2の化学酸化膜を形成する工程をそなえたことを特徴とする。

【0033】

〔2〕本発明の酸化膜の形成方法は、上記〔1〕記載の酸化膜の形成方法において、上記半導体が単結晶シリコン、多結晶シリコン、非晶質シリコン、炭化シリコンおよびシリコン・ゲルマニウムから選ばれる少なくとも1つであって、上記化学酸化膜の主体がシリコンの酸化膜からなることを特徴とする。

【0034】

〔3〕本発明の酸化膜の形成方法は、上記〔1〕に記載の酸化膜の形成方法において、上記低濃度の酸化性溶液またはその気体が、硝酸水溶液、硫酸水溶液および過塩素酸水溶液の群の少なくとも1つで共沸濃度未満の濃度の溶液またはその気体から選ばれ、上記高濃度の酸化性溶液またはその気体が、上記水溶液群中の少なくとも1つで共沸濃度の溶液またはその気体から選ばれたことを特徴とする。

【0035】

〔4〕本発明の酸化膜の形成方法は、上記〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の酸化膜の形成方法において、上記半導体の表面に化学酸化膜を形成した後、上記化学酸化膜を窒化処理する工程を含むことを特徴とする。

【0036】

〔5〕本発明の半導体装置の製造方法は、半導体の表面に低濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させて、上記半導体表面に第1の化学酸化膜を形成する工程及び高濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させて上記第1の化学酸化膜上に第2の化学酸化膜を形成する工程をそなえたことを特徴とする。

【0037】

〔6〕本発明の半導体装置の製造方法は、上記〔5〕に記載の半導体装置の製造方法において、上記低濃度の酸化性溶液またはその気体が、硝酸、過塩素酸、硫酸から選ばれた少なくとも1つと水との混合物の群から選ばれて共沸濃度より低い濃度範囲に選定され、上記高濃度の酸化性溶液またはその気体が、上記群中から選ばれて上記低濃度の濃度範囲の設定値を超えた高濃度に選定されることを特徴とする。

【0038】

〔7〕本発明の半導体装置の製造方法は、上記〔5〕または〔6〕のいずれか1つに記載の半導体装置の製造方法において、上記高濃度の酸化性溶液または酸化性気体が、水との共沸混合物である共沸硝酸、水との共沸混合物である共沸硫酸、および水との共沸混合物である共沸過塩素酸の群から選ばれた少なくとも1つの溶液またはその気体からなることを特徴とする。

## 【0039】

〔8〕本発明の半導体装置の製造方法は、上記〔5〕～〔7〕のいずれか1つに記載の半導体装置の製造方法において、上記半導体が単結晶シリコン、多結晶シリコン、非晶質シリコン、炭化シリコンおよびシリコン・ゲルマニウムから選ばれる少なくとも1つからなることを特徴とする。

## 【0040】

〔9〕本発明の半導体装置の製造方法は、上記〔5〕～〔8〕のいずれか1つに記載の半導体装置の製造方法において、上記半導体の表面に化学酸化膜を形成した後、上記化学酸化膜を窒化処理する工程を含むことを特徴とする。

## 【0041】

〔10〕本発明の半導体装置の製造方法は、上記〔5〕～〔9〕のいずれか1つに記載の半導体装置の製造方法において、上記半導体の表面に化学酸化膜を形成した後または上記化学酸化膜を窒化処理した後、化学気相成長（CVD）による酸化膜、窒化シリコン膜、高誘電体膜および強誘電体膜の少なくとも一つの被膜を形成する工程をそなえたことを特徴とする。

## 【0042】

〔11〕本発明の半導体装置の製造装置は、半導体の表面に低濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させて、上記半導体表面に第1の化学酸化膜を形成する機能および高濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させて上記第1の化学酸化膜上に第2の化学酸化膜を形成する機能をそなえたことを特徴とする。

## 【0043】

上記本発明の酸化膜の形成方法によると、半導体の表面に低濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させて、上記半導体表面に第1の化学酸化膜を形成する工程および高濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させて上記第1の化学酸化膜上に第2の化学酸化膜を形成する工程をそなえたことで、低温で高品質の上記化学酸化膜を所望の厚い被膜に形成することができる。

## 【0044】

上記本発明の半導体装置の製造方法によると、半導体の表面に低濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させて、上記半導体表面に第1の化学酸化膜を形成する工程及び高濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させて上記第1の化学酸化膜上に第2の化学酸化膜を形成する工程をそなえたことにより、上記第1の化学酸化膜を含む所定の厚い被膜を持った半導体装置を製造することができる。

## 【0045】

上記本発明の半導体装置の製造装置によると、半導体の表面に低濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させて、上記半導体表面に第1の化学酸化膜を形成する機能および高濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させて上記第1の化学酸化膜上に第2の化学酸化膜を形成する機能をそなえたことにより、上記半導体を含む基体上に上記第1の化学酸化膜を含めた所定の厚い被膜の絶縁膜を形成して、高性能かつ安定な特性の半導体装置を製造することができる。

## 【発明の効果】

## 【0046】

本発明の酸化膜の形成方法によれば、半導体に第1の化学酸化膜を形成した後、第2の化学酸化膜を形成するため、半導体の表面に低濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させて、上記半導体表面に第1の化学酸化膜を形成する工程および高濃度の酸化性溶液またはその気体を作用させて上記第1の化学酸化膜上に第2の化学酸化膜を形成する工程をそなえたことで、低温で高品質の上記化学酸化膜を所望の厚い被膜に形成することができる。

## 【0047】

本発明の半導体装置の製造方法によれば、半導体に第1の化学酸化膜を形成した後、第2の化学酸化膜を形成するため、半導体の表面に低濃度の酸化性溶液またはその気体を作

用させて、上記半導体表面に第1の化学酸化膜を形成する工程及び高濃度の酸化性溶液またはその気体を用いて上記第1の化学酸化膜上に第2の化学酸化膜を形成する工程をそなえたことにより、上記第1の化学酸化膜を含む所定の厚い被膜を持った半導体装置を製造することができる。

#### 【0048】

本発明の半導体装置の製造装置によれば、半導体に第1の化学酸化膜を形成した後、第2の化学酸化膜を形成するため、半導体の表面に低濃度の酸化性溶液またはその気体を用いて、上記半導体表面に第1の化学酸化膜を形成する機能および高濃度の酸化性溶液またはその気体を用いて上記第1の化学酸化膜上に第2の化学酸化膜を形成する機能をそなえたことにより、上記半導体を含む基体上に上記第1の化学酸化膜を含めた所定の厚い被膜の絶縁膜を形成して、高性能かつ安定な特性の半導体装置を製造することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0049】

つぎに、本発明を、実施の形態により、図面を参照して詳細に述べる。

#### 【0050】

##### 〔実施形態1〕

本発明の一実施形態について図1ないし図8に基づいて説明すると以下の通りである。以下では、シリコン基板上に二酸化シリコン膜および電極が形成されてなるMOSキャパシタの製造方法を例に挙げて説明する。なお、本発明は、これに限定されるものではない。

#### 【0051】

本実施形態におけるMOSキャパシタ（半導体装置）の製造方法は、濃度の異なる酸化性溶液を、半導体表面に接触させることにより、半導体表面に段階的に化学酸化膜を形成する酸化膜形成工程を有することを特徴とする方法である。以下、本発明に特徴的な酸化膜形成工程、および、その工程を実施する半導体の製造装置について説明する。

#### 【0052】

図1は、本発明の第1の実施形態として、シリコン基板（半導体）上に二酸化シリコン膜を形成する方法で使用した製造装置の主要部の概略断面図であり、被処理用のシリコン基板1を、第一処理槽2内の低濃度酸化性溶液3に浸すことによって、シリコン基板1表面に第一酸化膜（第1の化学酸化膜）4を形成した後に、第1酸化膜4を形成した被処理用のシリコン基板1を、第二処理槽5内の高濃度の酸化性溶液6に浸すことによって、第1酸化膜4に第二酸化膜（第2の化学酸化膜；図示せず）を形成し、第1酸化膜4と第2酸化膜とからなる二酸化シリコン膜7を形成できるように構成したものである。すなわち、この製造装置は、以下に示す、本発明の酸化膜の形成方法を実施する酸化膜形成部を構成している。

#### 【0053】

図2(a)～(f)は、上記図1に示した製造装置により、シリコン基板11上に二酸化シリコン膜17および電極18を形成して、MOSキャパシタを製造する方法を開示する工程フロー断面図であり、以下に本発明の一実施形態の方法を説明する。

#### 【0054】

まず、図2(a)のように、シリコン基板11上に、予め、分離領域12を形成する。ここでは、シリコン基板11には、比抵抗が $10 \sim 15 \Omega \text{cm}$ 、面方位(100)のP形基板を用いた。そして、このシリコン基板11にチャンネルストッパーのボロン(B)を注入後、シリコン基板11の一方の面に、分離領域12として、LOCOS(local oxidation of silicon)技術で作られる二酸化シリコン膜を約 $500 \text{nm}$ の膜厚で形成した。この分離領域12は、LOCOSに限らず、例えばシリコン基板に埋め込みの二酸化シリコン膜を形成したものでも良い。また、シリコン基板11は、上記の特性に限定されるものではない。なお、図2(a)において、自然酸化膜13が形成されている領域が、以下に示す工程で、二酸化シリコン膜16を形成すべき領域であり、活性領域14として示し

ている。また、図1におけるシリコン基板1は、図2(b)に示すようなシリコン基板11上に形成された分離領域(L O C O S酸化膜)を含めた全体を便宜的に示したものである。)。

図2(a)に示すように、この過程でシリコン基板11の表面に自然酸化膜13が形成されているときは、よく知られているRCA洗浄方法、すなわちアンモニア-過酸化水素系水溶液で洗浄した後、濃度0.5% (容量比、以下、vol.と記す) の希フッ酸溶液に約5分間浸漬することで、図2(b)のように、自然酸化膜13を完全に除去できる。すなわち、シリコン基板11の活性領域14が露出する。

#### 【0055】

次に、シリコン基板11を超純水で5分間リンス処理(洗浄)した後、シリコン基板11を、図1に示す第一処理槽2内に満たした、低濃度酸化性溶液3に浸漬した。これにより、図2(c)に示すように、活性領域14には、第1酸化膜(第1の化学酸化膜)が形成される。なお、ここでは、浸漬時間を10分間とした。このように、表面を清浄処理したシリコン基板11を、低濃度酸化性溶液3に10分間浸漬し、図2(c)に示すような第1酸化膜15を形成した。また、第1酸化膜15は、シリコン基板11が酸化された二酸化シリコン膜である。

#### 【0056】

なお、低濃度酸化性溶液3とは、低濃度で酸化力の強い溶液(酸化性溶液)である。ここでは、酸化性溶液として、濃度40% (重量比; 以下、「wt」とする) の硝酸水溶液を用いた。また、第1酸化膜15の膜厚を、1.1nmとした。

#### 【0057】

続いて、第1酸化膜15を形成したシリコン基板11を、図1に示す第二処理層5内に満たした、高濃度酸化性溶液6に浸漬した。これにより、図2(d)に示すように、シリコン基板11の酸化反応がさらに進行し、第1酸化膜15上にさらに第2の酸化膜(図示せず)が形成され、二酸化シリコン膜16となる。つまり、二酸化シリコン膜16は、図2(c)の工程で形成した第1酸化膜15と、図2(d)の工程で形成した第2酸化膜(図示せず)とから構成されている。すなわち、二酸化シリコン膜16は、形式的には第1酸化膜15と第2酸化膜とから構成されるが、いずれの組成も二酸化シリコンであるため、実際には、1層の二酸化シリコン膜16である。なお、ここでは、浸漬時間を10分間とした。このように、第1酸化膜15を形成したシリコン基板11を、高濃度酸化性溶液6に10分間浸漬し、

図2(d)に示すような二酸化シリコン膜16を均一に形成した。ここでは、二酸化シリコン膜16の膜厚を、10nmとした。

#### 【0058】

なお、高濃度酸化性溶液6とは、低濃度で酸化力の強い溶液(酸化性溶液)である。ここでは、高濃度酸化性溶液として、濃度68% (wt) の共沸硝酸を用いた。

#### 【0059】

つづいて、図2(e)のように、二酸化シリコン膜16および分離領域12上に金属膜(金属を含む膜)17を形成した。ここでは、この金属膜17として、1重量%のシリコンを含むアルミニウム合金を、周知の抵抗加熱蒸着法により膜厚約200nmに堆積することで形成した(以下、この種の金属膜電極を単にA1電極と称する)。なお、金属膜17は、A1電極に限定されるものではなく、例えば、この金属膜17に代えて、ポリシリコン電極(材)を付着させて用いることもできる。

#### 【0060】

その後、図2(f)のように、金属膜17を所望の形状にパターニングして、電極18を形成することで、MOSキャパシタを製造することができる。

#### 【0061】

このようにして製造したMOSキャパシタ(半導体装置)は、図3に示すように、安定なキャパシタ容量(静電容量)が得られる。図3は、本実施形態で得たMOSキャパシタの静電容量(C)と印加電圧(V)との関係、いわゆるC-V特性図である。この特性図

で見られるように、電極18に正電圧を印加することにより、シリコン基板11と二酸化シリコン膜との界面（シリコン基板表面）（酸化膜との界面（半導体表面））に反転層が誘起され、安定なキャパシタ容量（静電容量）が得られている。

#### 【0062】

このように、本実施形態では、シリコン基板11を濃度の異なる硝酸水溶液に浸漬することにより、シリコン基板11に2段階で、二酸化シリコン膜15を形成している。すなわち、シリコン基板（半導体）11に、濃度40%（w t）の硝酸水溶液（第1の濃度の酸化性溶液）を接触させることにより、シリコン基板11表面に第1酸化膜（第1の化学酸化膜）15を形成する工程と、第1酸化膜15に、第1酸化膜15を形成するのに用いた濃度40%（w t）以上の高濃度の硝酸水溶液（第2の濃度の酸化性溶液、前述では68%（w t）の硝酸水溶液）を接触させることにより、第1酸化膜15上に第2酸化膜を形成する工程とにより、MOSキャパシタを構成する二酸化シリコン膜16を形成した。

#### 【0063】

また、このようにして形成した上述のMOSキャパシタは、図3のC-V特性図からもわかるように、リーク電流密度も、通常の高濃度熱酸化法で形成した二酸化シリコン膜を絶縁膜に用いて形成したMOSキャパシタのリーク電流密度特性と同程度ないしはそれ以上であり、確実に高性能が認められる。

#### 【0064】

なお、上記の製造例では、二酸化シリコン膜16の膜厚を10nmとしたが、その膜厚は特に限定されるものではない。シリコン基板11を低濃度酸化性溶液3および高濃度酸化性溶液6に浸漬する時間を調節することによって、第1酸化膜15および二酸化シリコン膜15の膜厚が変化する。すなわち、目的とする膜厚に応じて、シリコン基板11を酸化性溶液に浸漬する時間を設定すればよい。また、酸化性溶液の濃度によっても、第1酸化膜15等の酸化膜の生成速度も変わる。従って、浸漬時間は、酸化性溶液の種類・濃度、形成する酸化膜の膜厚に応じて設定すればよく、特に限定されるものではない。

#### 【0065】

なお、本実施形態では、低濃度の酸化性溶液または酸化性気体として、濃度40%（w t）の硝酸水溶液を用いた例で述べたが、これに代えて、過塩素酸、硫酸、オゾン溶解水、過酸化水素水、塩酸と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と過酸化水素水との混合溶液、アンモニア水と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と硝酸との混合溶液および王水の群から選ばれた少なくとも1つの水溶液を用いることもでき、さらに酸化力のある沸騰水を用いることもできる。

#### 【0066】

また、本実施形態では、高濃度の酸化性溶液または酸化性気体として、硝酸濃度が68%（w t）の硝酸水溶液（いわゆる共沸硝酸）を用いたが、これに代えて共沸過塩素酸、共沸硫酸、及び王水の群から選ばれる少なくとも1つの水溶液を用いることもできる。

#### 【0067】

また、高濃度の酸化性溶液として水との共沸混合物を用いると、その溶液および蒸気（すなわち気体）は半導体に化学酸化膜を形成中それぞれ濃度が一定になり、化学酸化膜の成長の制御を時間管理で行うことができる。従って、高濃度の酸化性溶液は共沸混合物であることが好ましい。

#### 【0068】

また、後述する実施例に示すように、低濃度の酸化性溶液によって形成される第1の化学酸化膜（第1酸化膜15）は、有孔（ポアー）を有することが好ましい。すなわち、第1の化学酸化膜は、比較的原子密度の低い膜であることが好ましい。これにより、高濃度の酸化性溶液による第2の化学酸化膜の形成がスムーズに進行する。これは、第1の化学酸化膜に存在するポアーに、酸化性溶液が作用（接触）することによって、第2の化学酸化膜が形成されるためである。つまり、ポアーを含む低い原子密度の第1の化学酸化膜が触媒となって、第2の化学酸化膜形成の酸化反応が、順次進行するため、より一層高品質の化学酸化膜を形成できる。

## 【0069】

また、上記の説明では、図1に示すように、第1処理槽2と第2処理槽5にそれぞれ満たした低濃度酸化性溶液3および高濃度酸化性溶液6（2種類の濃度の酸化性溶液）によって、化学酸化膜を形成している。しかし、化学酸化膜の形成法は、これに限定されるものではなく、例えば、上記低濃度から高濃度へ多段階（2種類以上の濃度の酸化性溶液またはその気体を準備する）で、順次高濃度に切り替えてもよい。また、酸化性溶液の濃度を低濃度から高濃度へ連続的に上昇させてもよい。つまり、低濃度溶液を濃縮することにより、連続的に高濃度溶液としてもよい。たとえば、共沸濃度未満の酸化性溶液（低濃度の酸化性溶液）を、共沸濃度になるまで加熱して濃縮すれば、その加熱状態を維持することにより、共沸濃度となった酸化性溶液は、一定の溶液組成・蒸気組成となる。これにより、化学酸化膜の成長の制御を、時間管理で行うことができる。従って、化学酸化膜の形成（厚さや品質）を、より高精度に制御することが可能となる。

## 【0070】

なお、上記低濃度および高濃度の酸化性溶液は、酸化力の強い酸化種（例えば、酸素イオン、水酸化物イオン、過酸化物イオンなどの酸素のイオンやラジカル）であることが好ましい。これにより、200℃以下での化学酸化膜の形成が可能となる。従って、200℃以下での化学酸化膜の形成が要求されるフレキシブルな液晶ディスプレイの製造におけるTF Tの形成にも好適に利用することができる。

## 【0071】

本実施形態では、上述の二酸化シリコン膜16に対して、窒素を含む気体中、とりわけプラズマ窒化処理で表面の一部を窒化シリコンに転化した窒化シリコン含有二酸化シリコン膜を形成することや、上述の窒化処理後の窒化シリコン含有膜上に重ねて、CVD法などで厚いSiO<sub>2</sub>等の絶縁膜を形成することも可能である。

## 【0072】

窒化化学酸化膜は、基本的には、その組成に応じて、酸化膜と窒化膜との中間的な性質を有する。例えば、酸化膜中に比べて窒化膜中では、不純物の拡散係数が小さいため（熱窒化）、窒化化学酸化膜は、ゲート電極中にドーピングした不純物、特にホウ素のSi基板中への外方拡散を阻止する能力に優れている。このため、窒化化学酸化膜は、極薄ゲート絶縁膜（例えば4nm以下）を必要とする半導体装置に適用可能である。

## 【0073】

このように、窒化処理は、トランジスタを高性能化するための1つの手段であり、この窒化処理によって、より一層化学酸化膜の膜質が向上できる。従って、化学酸化膜の薄膜化が可能となる。

## 【0074】

なお、「窒化処理する」とは、形成した二酸化シリコン膜16（化学酸化膜）の少なくとも一部を窒化することである。つまり、窒化処理とは、半導体表面の酸化により化学酸化膜を形成した後、窒化種を含んだ雰囲気中で加熱することにより、化学酸化膜の一部、または、半導体表面に形成された化学酸化膜とその半導体との界面を窒化する処理である。

## 【0075】

窒化処理としては、アンモニア（NH<sub>3</sub>）窒化、亜硝酸（N<sub>2</sub>O）窒化、一酸化窒素（NO）窒化、などが挙げられる。これらの方法では、窒化種が、アンモニア、亜硝酸、一酸化窒素となる。なお、NO窒化により得られた窒化化学酸化膜は、特性を劣化させず、ゲート絶縁膜の経時絶縁破壊耐性、ホットキャリア耐性に優れている。

## 【0076】

本実施形態の他の例としては、上述の二酸化シリコン（SiO<sub>2</sub>）膜16上に高誘電体膜例えば、ハフニウムオキシライド、酸化アルミニウム等を積層した複合膜とすることによって、MOSトランジスタのゲート絶縁膜に用いることができる。その場合は高誘電体膜のみを用いる場合に比べて、トランジスタ特性の性能向上（リーク電流の低減、界面準位の低減等による移動度の向上など）が得られる。上記高誘電体膜の下に形成する二酸化シリ



コン膜は例えば 1 nm またはそれ以下の極薄膜でも良い。なお、通常の熱酸化法で形成する二酸化シリコン膜は 1 nm 程度のものでは、リーク電流や界面準位が大きく実用に耐えないが、本実施形態の二酸化シリコン ( $\text{SiO}_2$ ) 膜 16 は、この上に厚い絶縁膜を形成した積層構造の複合膜にも適する。さらに、上記高誘電体膜のみでなく、本実施形態の酸化膜は強誘電体膜を積層して形成したものにも適用できる。

【0077】

なお、上記の説明では、金属膜 17 (金属を含む膜) としてアルミニウムを用いたが、金属原子を含む膜としては、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、クロム、白金、パラジウム、タングステン、チタン、及びタンタルの群から選ばれる金属原子を含む膜が挙げられる。なお、金属原子を含む膜としては活性な金属原子を含む膜が望ましく、例えばアルミニウム、マグネシウム、ニッケルなどの金属膜や、シリコンを含んだアルミニウムなどの合金膜が望ましい。また、金属原子を含む膜としては窒化チタンや五酸化タンタルなどの化合物を用いることもできる。

【0078】

また、本実施形態では、被処理用基板として単結晶シリコン基板 11 を用いて MOS キャパシタを製造する例で説明したが、ここで述べた各工程は、ガラス基板上や PET などの基板上に多結晶 (微結晶を含む) シリコンあるいは非晶質シリコンを形成して、薄膜トランジスタ (TFET) を形成する場合にも適用できる。すなわち、化学酸化膜を形成すべき半導体は、シリコンを含んでおり、形成する化学酸化膜が二酸化シリコン膜であることが好ましい。

【0079】

なお、上記単結晶シリコン基板は平面形状に限られることなく、3次元形状や球状の凹凸や曲面を持つ基板で、その凹凸や曲面の領域をトランジスタのチャンネルに利用したものである。本実施形態で述べた二酸化シリコン膜などの絶縁膜をその凹凸や曲面に低温で均一に形成することができる。

【0080】

さらに、上述の各工程は、MOS キャパシタを製造する場合に限らず、ゲート絶縁膜にこの二酸化シリコン膜などの絶縁膜を用いる MOS トランジスタ、さらにはそれによる大規模集積回路 (LSI)、例えば、フラッシュメモリ等のメモリの容量絶縁膜を製造する過程などにも適用可能である。

【0081】

なお、上記の説明では、化学酸化膜として、二酸化シリコン膜を形成したが、化学酸化膜は酸化される半導体の種類に応じて変わるものであり、二酸化シリコン膜に限定されるものではない。

【0082】

また、上記の説明では、シリコン基板 11 に電圧を印加していないが、電圧を印加して二酸化シリコン膜を形成することによって、酸化反応の進行を促進できる (二酸化シリコン膜の形成速度を上昇できる)。

【0083】

また、上記の説明では、シリコン基板 11 を低濃度および高濃度酸化性溶液 3・6 に浸漬している。このため、非常に簡単な構成で、酸化膜の形成が可能である。しかし、シリコン基板 11 を必ずしも浸漬する必要はなく、シリコン基板に酸化性溶液を作用させることができればよい。例えば、低濃度または高濃度の酸化性溶液の蒸気 (酸化性気体) に曝す方法をとることもできる。この場合、前述の酸化性溶液の蒸気を用いればよい。

【0084】

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例 1】

【0085】

二段階溶液酸化による化学酸化膜の形成方法で、3.5 nm の膜厚をもった  $\text{SiO}_2$  膜の

形成について述べる。

#### 【0086】

まず、第1の化学酸化膜（第1酸化膜15）の形成するため、シリコン基板11を、電圧印加をしないまま40%（wt）の硝酸水溶液に浸漬して、ポーラスで比較的原子密度の低い、原子密度 $2.22 \times 10^{22}$  原子/cm<sup>3</sup>のSiO<sub>2</sub>膜（第1酸化膜15；化学酸化膜）を厚さ1.1 nmに形成した。

#### 【0087】

ついで、第2の化学酸化膜の形成を形成するため、硝酸濃度68%（wt）の共沸硝酸水溶液（沸点120.7℃）に浸漬して、原子密度 $2.34 \times 10^{22}$  原子/cm<sup>3</sup>の第1の化学酸化膜よりも厚いSiO<sub>2</sub>膜を形成した（全膜厚3.5 nm）。

#### 【0088】

上記第1及び第2の各酸化過程（第1および第2の化学酸化膜の形成工程）では、最初の40%（wt）の硝酸水溶液中で形成された第1の化学酸化膜のSiO<sub>2</sub>膜に存在するポアが硝酸の分解のサイトになって、つまり、このポアを含む低い原子密度の上記SiO<sub>2</sub>膜（第1酸化膜15）が触媒となって、第2の化学酸化膜を形成する硝酸酸化が、順次進行したものと考えられる。

#### 【0089】

図4は、上記の二段階による硝酸酸化過程で形成されたSiO<sub>2</sub>膜16（化学酸化膜）のXPSスペクトル特性図を示し、鋭い2本のピークがシリコン基板からのSi（2p）軌道で放出された光電子によるもの、幅の広いピークが上記SiO<sub>2</sub>膜16から放出される光電子によるものである。これらのピークの面積強度比から、上記SiO<sub>2</sub>膜16の全膜厚を3.5 nmと求めることができた。

#### 【0090】

これに対して、第1の化学酸化膜の形成なしで、最初から上記第2の化学酸化膜の形成と同じ条件で、シリコン基板を硝酸濃度68%（wt）の共沸硝酸水溶液に浸漬した場合には、ポアのない、原子密度の高いSiO<sub>2</sub>膜が形成され、膜厚も1.4 nmと小さいことが確かめられた。

#### 【0091】

図5は、上述の二段階による硝酸酸化過程で得た、膜厚3.5 nmのSiO<sub>2</sub>膜16を持つMOS構造ダイオードの、PMA処理前後でのI-V特性図である。これは、MOS構造ダイオードの状態のまま、水素雰囲気中250℃でPMA処理を施すことによって、順バイアス1Vおよび逆バイアス-1Vの際のリーク電流密度は、それぞれ $1 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>および $2 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>となり、PMA処理前のそれぞれ $1 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>および $7 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>の各値からリーク電流密度が確実に減少したことを示している。

#### 【0092】

図6は、上述の二段階による硝酸酸化過程で得た3.5 nmの膜厚のSiO<sub>2</sub>膜16を持つMOS構造ダイオードの、PMA処理前のC-V特性図である。このC-V特性図には、界面準位に由来する瘤（特性のふくらみ）がみられるとともに、ヒステレシスが存在する。このダイオードを、そのまま水素雰囲気中250℃で加熱処理する、いわゆるPMA処理を施すことにより、上述の瘤は完全に消滅し、またヒステレシスもほとんどなくなった。

#### 【0093】

この実施例では、膜厚3.5 nmのSiO<sub>2</sub>膜16上にAl電極17を形成して、その後、水素雰囲気中250℃で加熱するPMA処理したことで、界面準位やSiO<sub>2</sub>中のギャップ準位が消滅して、さらにSiO<sub>2</sub>膜16のバンドギャップが増大することによって、リーク電流密度を顕著に減少させ、絶縁膜の性能向上が可能であることを述べたが、この例に限らず、経験により、硝酸水溶液への浸漬時間を長くすることによって、SiO<sub>2</sub>膜16の膜厚はこれを超えて、数十nmのものも形成でき、加えて、上述のPMA処理を数百℃（たとえば450℃）程度の適値に選定することにより、MOS構造の電気特性の向上、特にヒステレシスの消滅とリーク電流密度の低減、絶縁破壊耐圧の向上を実現すること



ができた。

#### 【0094】

図7は、第1の化学酸化膜の形成として、シリコン基板11を、電圧印加をしないまま40% (wt) の硝酸水溶液に浸漬して、ポーラスで比較的原子密度の低い、原子密度 $2.22 \times 10^{22}$  原子/cm<sup>3</sup> のSiO<sub>2</sub>膜(第1の化学酸化膜)を厚さ1.1nmに形成して、ついで、第2の化学酸化膜の形成として、硝酸濃度68% (wt) の共沸硝酸水溶液(沸点120.7℃)に浸漬してSiO<sub>2</sub>膜16を形成した場合の、共沸硝酸への浸漬時間とSiO<sub>2</sub>膜16の膜厚との関係を示したものである。SiO<sub>2</sub>膜16の膜厚は浸漬時間に対してほぼ直線的に増加して、10nm以上の膜厚を持つSiO<sub>2</sub>膜16も形成できることがわかる。

#### 【0095】

また、上述の二段階の硝酸酸化過程は、低濃度から高濃度への段階を二段のステップアップで切り替えることの他に、低濃度から高濃度へ多段階で順次切り替えること、あるいは低濃度から高濃度へ連続的に換えること、たとえば、40% (wt) の硝酸水溶液に浸漬して沸騰状態を維持したまま硝酸濃度68% (wt) の共沸硝酸水溶液(沸点120.7℃)になるまで継続することも、本発明の実態として含む。

#### 【0096】

##### 〔実施形態2〕

本発明の第2の実施形態について説明する。基板上の多結晶シリコンによりTFETを形成する場合、そのゲート絶縁膜に積層の二酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)膜を用いる。そこで、ここではそれと同様に、基板上の多結晶シリコン(すなわち、シリコン基板11が多結晶シリコン基板である)に二酸化シリコン膜を形成して、これでMOSキャパシタ(その容量絶縁膜)を製作した例(実施例2)について述べる。

#### 【0097】

この場合は、基板上の多結晶シリコン表面に、二段階の硝酸酸化過程で二酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)膜を形成するのが適当である。

#### 【0098】

上記〔実施形態1(実施例1)〕と同様(図2(a)～図2(f)参照)に、まず、第1の化学酸化膜の形成として、基板上の多結晶シリコン層を、電圧印加をしないで、40% (wt) の硝酸水溶液に浸して(接触させて)、SiO<sub>2</sub>膜(化学酸化膜)を厚さ1.1nmに形成した(図2(c))。

#### 【0099】

ついで、第2の化学酸化膜の形成として、上記第1の化学酸化膜(SiO<sub>2</sub>膜)を持つ基板上の多結晶シリコン層を、沸騰状態の硝酸濃度68% (wt) の共沸硝酸水溶液(沸点120.7℃)に、電圧印加をしないで浸して(接触させて)、厚い第2の化学酸化膜膜(SiO<sub>2</sub>)を生成することで、全膜厚約25nmのSiO<sub>2</sub>膜16(化学酸化膜)を均一に形成した(図2(d))。

#### 【0100】

この場合も、実施形態1(実施例1)と同様、上述の第1及び第2の化学酸化膜を形成する各酸化過程を通じて、最初の40% (wt) の硝酸水溶液中で形成された第1の化学酸化膜のSiO<sub>2</sub>膜に存在するポアが硝酸の分解のサイトになって、つまり、ポーラスで比較的原子密度の低い(原子密度 $2.22 \times 10^{22}$  原子/cm<sup>3</sup>程度)、上記第1の化学酸化膜のSiO<sub>2</sub>膜が触媒となって、第2の化学酸化膜を形成する硝酸酸化が順次進行して、第1の化学酸化膜よりも少し密度の高い(原子密度 $2.34 \times 10^{22}$  原子/cm<sup>3</sup>程度)、第1の化学酸化膜よりも厚い第2の化学酸化膜(SiO<sub>2</sub>膜)が生成される。

#### 【0101】

ついで、この二酸化シリコン膜(化学酸化SiO<sub>2</sub>膜)上に金属膜(A1電極層)17を形成した。このA1電極層17は、1% (wt) のシリコンを含むアルミニウムを、周知の抵抗加熱蒸着法で膜厚約200nmに堆積した(図2(e))。このA1電極層に代えて、多結晶シリコン(ポリシリコン)の電極材料を付着させて用いることもできる。

#### 【0102】

その後、所望の形状にパターンニングして、A1電極を形成することで、MOSキャパシタを製造した(図2(f))。

#### 【0103】

本実施形態で得られたMOSキャパシタの諸特性は、いずれも上述の実施形態1(実施例1)の場合と同様に、高性能、高安定性を呈するものであった。

#### 【0104】

なお、酸化性溶液としては、硝酸水溶液を用いた例で述べたが、これに代えて、過塩素酸と水との混合物である過塩素酸水溶液、硫酸と水との混合物である硫酸水溶液、王水及びこれらの混合溶液(共沸混合物を含む)の群から選ばれた少なくとも1つの水溶液を用いることもできる。

#### 【0105】

なお、本実施形態では、上述の二酸化シリコン膜16(化学酸化膜;  $\text{SiO}_2$  膜)の一部を窒化処理で厚さ0.3~0.5nmの窒化シリコン膜に転化した複合膜で用いることも可能である。

#### 【0106】

本実施形態ではMOSキャパシタを例に述べたが、薄膜トランジスタ(TFT)のゲート絶縁膜を形成する場合、この積層二酸化シリコン膜あるいは積層二酸化シリコン膜の中間に窒化シリコン含有膜を介在させたものは、界面準位の少ない高性能な絶縁膜が得られ、たとえば大規模集積回路(LSI)や電荷結合デバイス(CCD)などで、多結晶シリコン電極材料などを配線に用いて形成する多層配線構造の層間絶縁膜あるいはフラッシュメモリ等のメモリの容量絶縁膜として用いることができ、この分野での利用が十分に期待できる。

#### 【0107】

また、本実施形態では、シリコン基板11として多結晶シリコン基板を用いて、MOSキャパシタを製造する例で説明したが、ここで述べた各工程は、単結晶シリコン基板を用いる場合も勿論、ガラス基板上やPETなどの基板上の多結晶(微結晶を含む)シリコンあるいは非晶質シリコンによって薄膜トランジスタ(TFT)を形成する場合にも適用できる。特に、本実施形態では、200℃以下での化学酸化膜の形成が可能であるため、フレキシブルな液晶ディスプレイの製造におけるTFTの形成にも好適に利用することができる。

#### 【0108】

さらに、上述の各工程は、MOSキャパシタを製造する場合に限らず、ゲート絶縁膜に、本実施形態で形成された二酸化シリコン膜またはこの上にCVD法で形成された $\text{SiO}_2$ 膜を持つ積層二酸化シリコン膜あるいは上記積層二酸化シリコン膜の中間に窒化シリコン含有膜を介在させた多層膜のいずれかを用いるMOSトランジスタや、さらにはそれによる大規模集積回路(LSI)や電荷結合デバイス(CCD)などでのゲート絶縁膜や層間絶縁膜などにも適用可能である。

#### 【0109】

本実施形態では、上述の二酸化シリコン膜15の形成に加えて、表面への窒化シリコン含有膜形成処理あるいは窒素プラズマ中での窒化処理によって上記二酸化シリコン膜15表面に窒化シリコン含有膜を形成すること、さらに、上記二酸化シリコン膜15上あるいは上記窒化シリコン含有膜上へ重ねて、CVD法などで厚い $\text{SiO}_2$ 等の絶縁膜を形成することも可能である。

#### 【0110】

また、本実施形態では、被処理用基板として、多結晶シリコンからなるシリコン基板11を用いてMOSキャパシタを製造する例で説明したが、ここで述べた各工程は、単結晶シリコン基板を用いる場合も勿論、ガラス基板上やPETなどの基板上の多結晶(微結晶を含む)シリコンあるいは非晶質シリコン、炭化シリコン、シリコン・ゲルマニウムなどで薄膜トランジスタ(TFT)を形成する場合にも、十分に適用できる。

#### 【0111】

本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態のそれぞれに開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

【産業上の利用可能性】

【0112】

本発明によれば、低温で高品質の化学酸化膜を所望の厚い被膜に形成すること、およびそのような化学酸化膜を備えた半導体装置を製造できるため、広範囲な電気機械産業において利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0113】

【図1】 本発明実施の形態で使用した製造装置の主要部概略断面図である。

【図2】 本発明実施の形態でのMOSキャパシタ製造工程フロー断面図である。

【図3】 本発明実施の形態で得たMOSキャパシタの容量(C)－電圧(V)特性図である。

【図4】 SiO<sub>2</sub>膜のXPSスペクトル特性図である。

【図5】 SiO<sub>2</sub>膜を持つMOS構造ダイオードでのI－V特性図である。

【図6】 MOS構造ダイオードでのC－V特性図である。

【図7】 MOS構造ダイオードでのC－V特性図である。

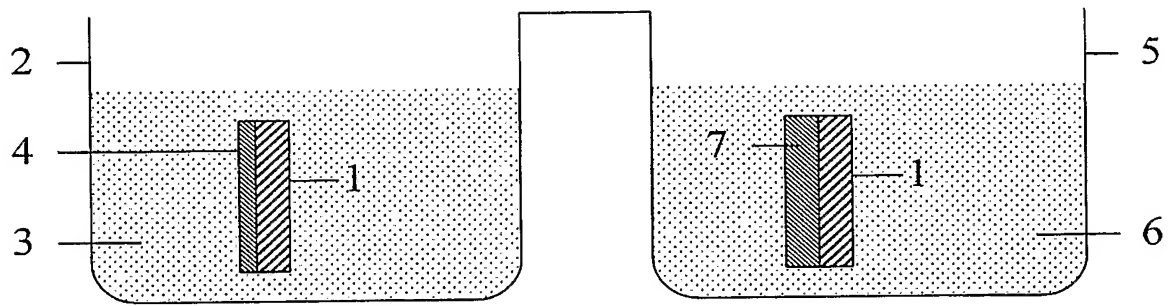
【図8】 SiO<sub>2</sub>膜の成長膜厚－時間特性図である。

【符号の説明】

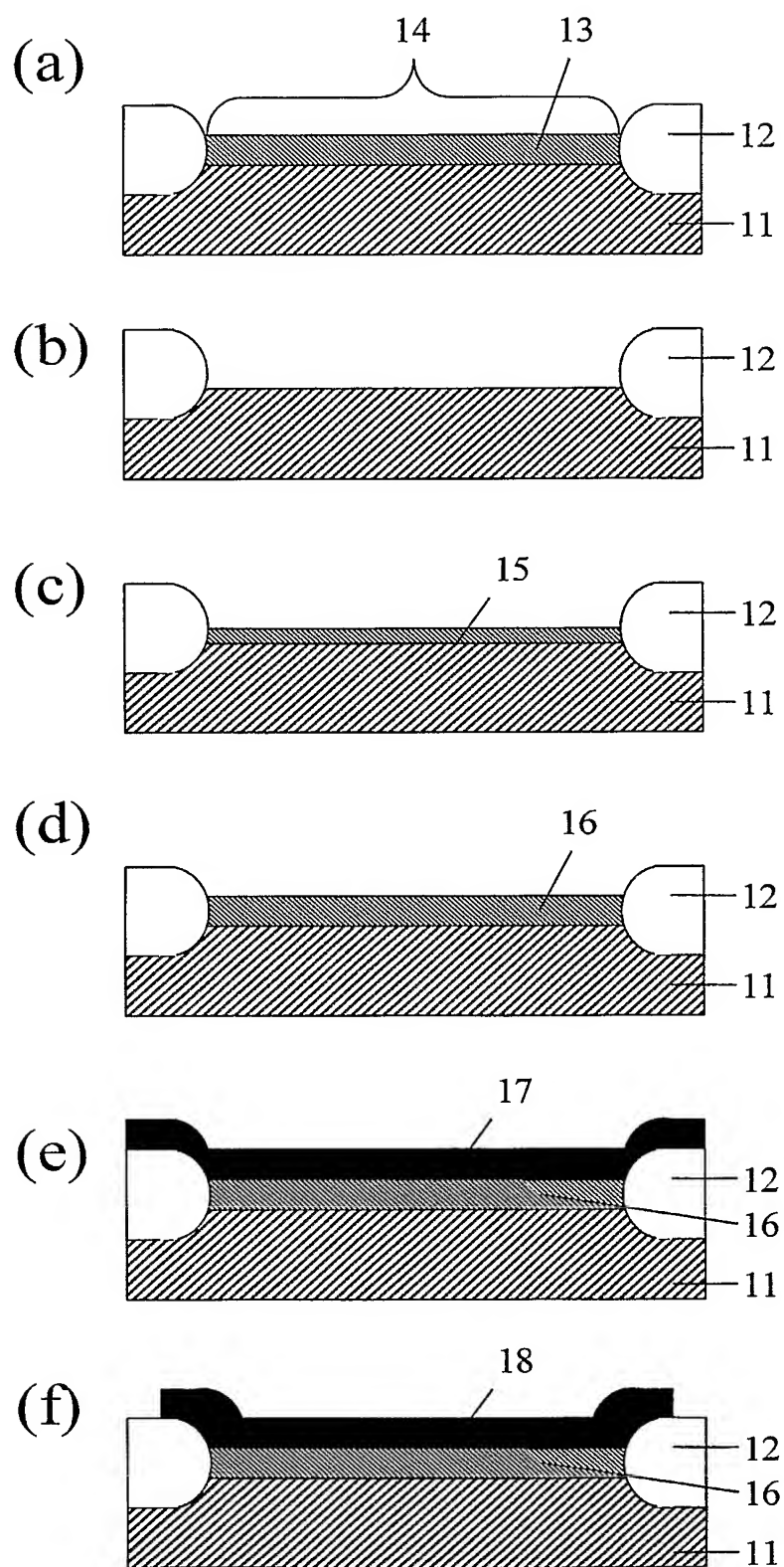
【0114】

- 1、11 シリコン基板（半導体）
- 2 第一処理槽
- 3 低濃度酸化性溶液（低濃度の酸化性溶液）
- 4、15 第一酸化膜（第1の化学酸化膜）
- 5 第二処理層
- 6 高濃度酸化性溶液（高濃度の酸化性溶液）
- 7、16 二酸化シリコン膜
- 12 分離領域（LOCOS酸化膜）
- 13 自然酸化膜
- 14 活性領域
- 17 金属膜
- 18 電極

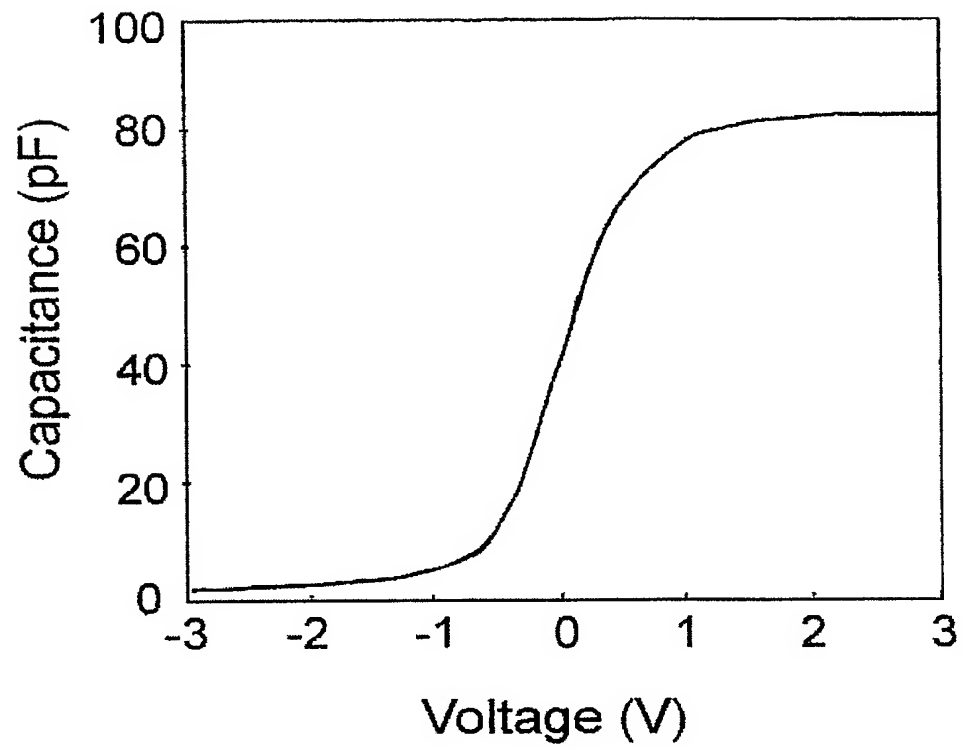
【書類名】 図面  
【図 1】



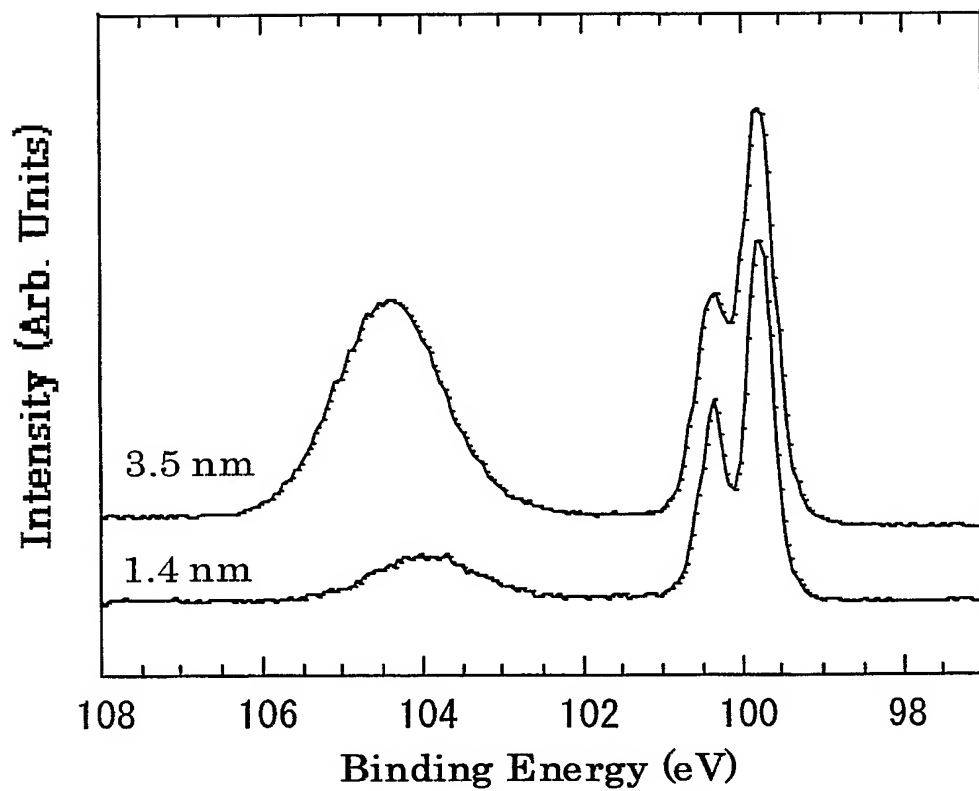
【図 2】



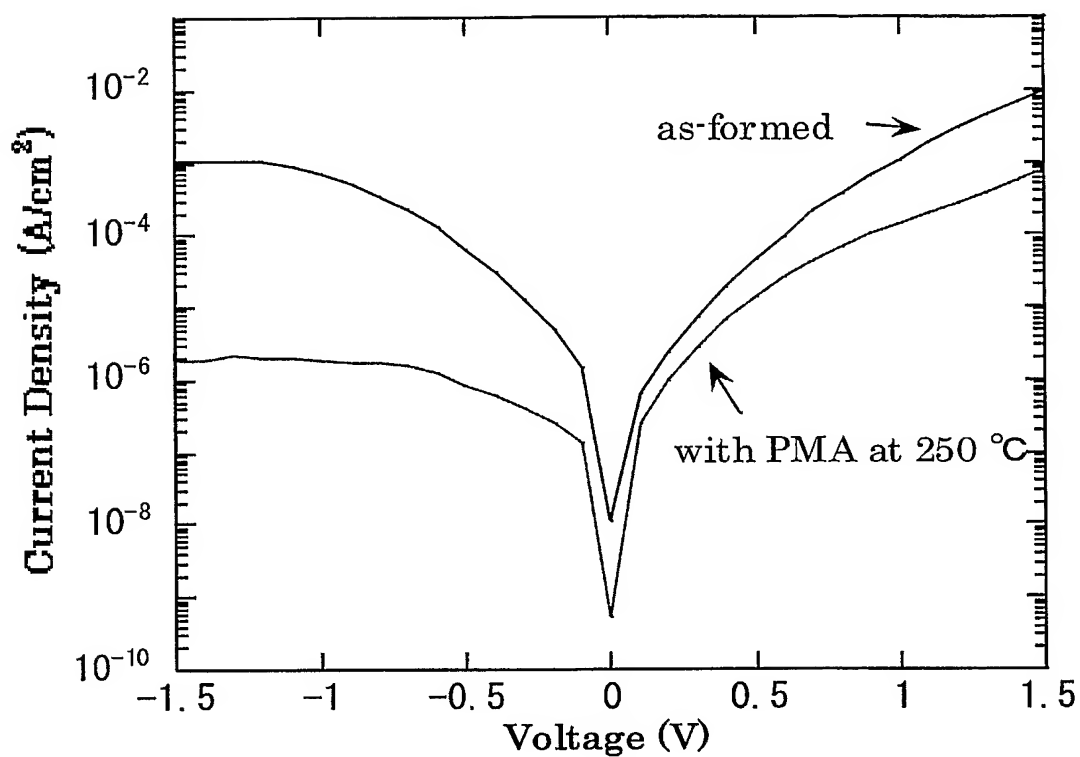
【図 3】



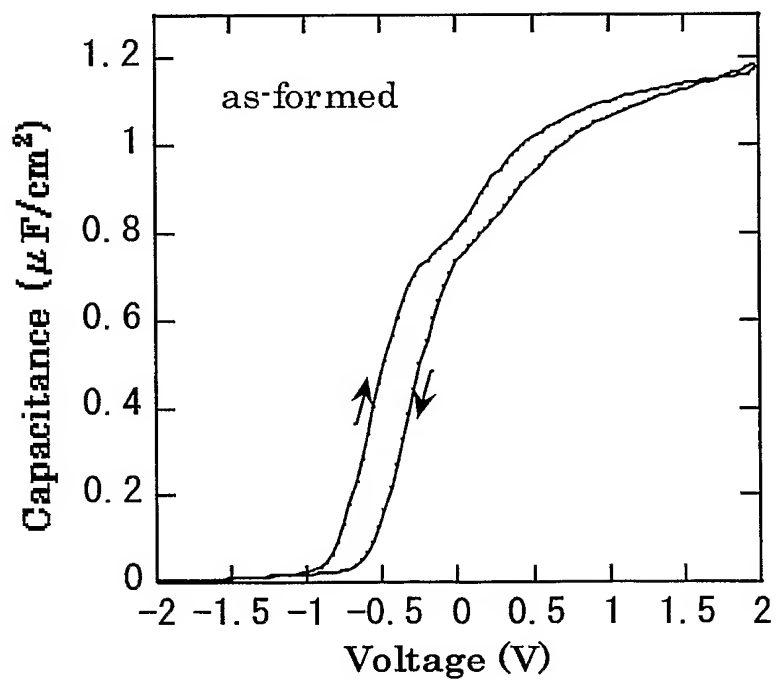
【図 4】



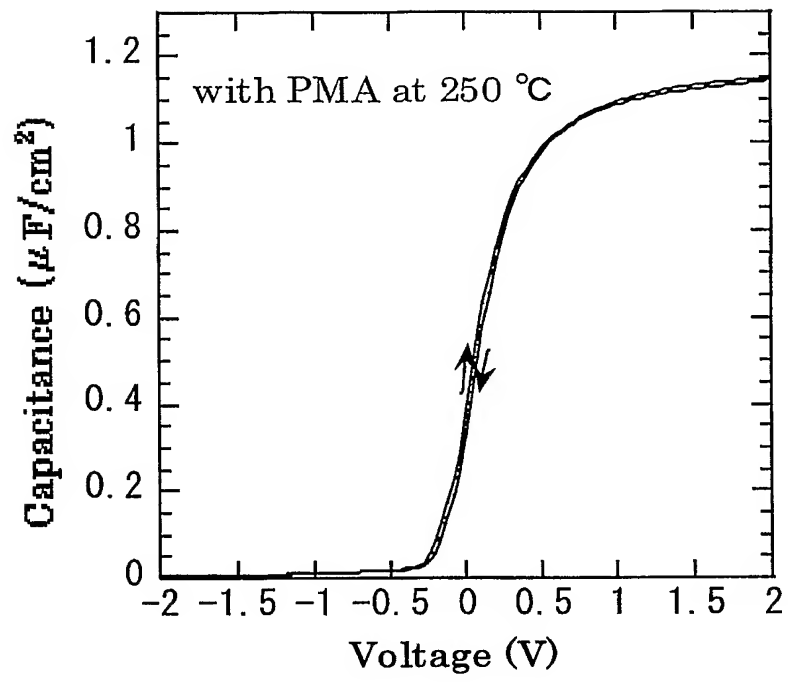
【図 5】



【図 6】

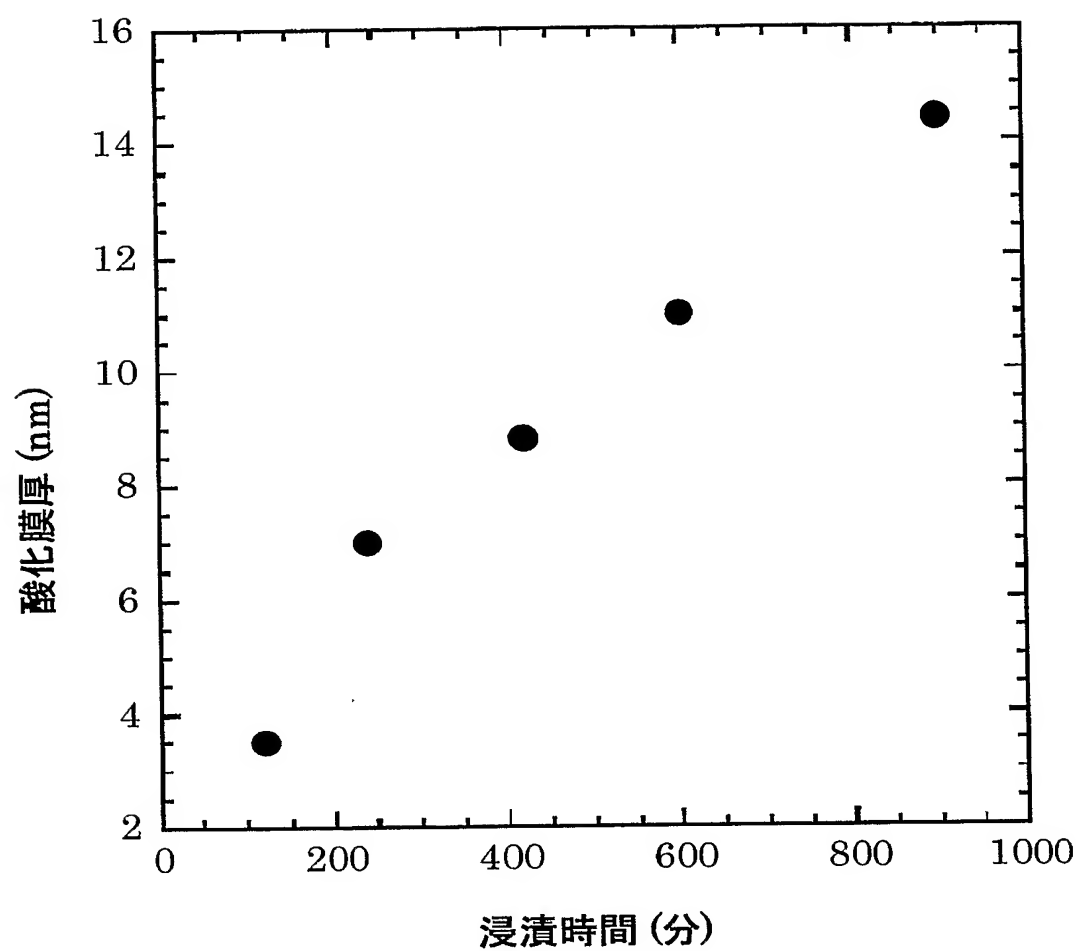


【図 7】





【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体表面、とりわけシリコンの表面に高品質の化学酸化膜（二酸化シリコン膜）を、低温の液体処理で形成する方法を提供する。

【解決手段】 被処理用シリコン 1 を第一処理槽 2 内の低濃度酸化性溶液 3 に浸して第一酸化膜 4 を形成して、続いて第二処理槽 5 内の高濃度の酸化性溶液 6 に浸すことによって、上記シリコン 1 の表面に化学酸化膜（二酸化シリコン膜）を形成する。これにより、酸化性溶液の濃度と浸漬時間を適宜選定することで、化学酸化膜の厚さを任意に制御することができ、シリコン表面に高品質の化学酸化膜が容易に形成できる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 9 3 6 9 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 4 0 5 6 3 8 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 3 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市東山区本町 9 丁目 1 0 6 番地

氏 名

小林 光